

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 895.174

Classif. internat.: C22C

Mis en lecture le:

30 -05- 1983

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 29 novembre 1982 à 15 h 30

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : JOHNSON MATHEY PUBLIC LIMITED COMPANY, 43 Hatton Garden, London ECIN 8EE, (Grande-Bretagne),

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Alliage de nickel contenant de grandes quantités de chrome,

(Inv. : D.R. Coupland et D.P.A. Pearson)

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 30 mai 1983

PAR DÉLEGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

695174

MEMOIRE DESCRIPTIF
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE
BREVET D'INVENTION EN BELGIQUE

Alliage de nickel contenant de grandes quantités de chrome.

Société dite: JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
Inventeurs : COUPLAND Duncan Roy/ PEARSON Derek Paul Ashley

896174

CR

ALLIAGE DE NICKEL CONTENANT DE GRANDES QUANTITES DE CHROME.

La présente invention concerne des alliages de nickel contenant de 23 à 37% en poids de chrome et qui même a des températures jusqu'à environ 1100°C et en particulier 1000 à 1100°C combinent une bonne résistance à la corrosion par le verre avec de bonnes propriétés mécaniques. Une demande de tels alliages existe dans la fabrication d'équipements pour manipuler le verre en fusion, en particulier des machines à filer centrifuges utilisées pour la fabrication de fibres de verre.

Des superalliages de nickel ayant une bonne résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques améliorées aux hautes températures sont décrits dans le brevet DE 2 530 245, dans le brevet GB 2 033 925 et dans la publication "Platinum-Enriched Superalloys" de C.W. Corti et col. pages 2 à 11 de "Platinum Metals Review" Volume 24 No.1 de Janvier 1980 publiée par Johnson, Matthey & Co. Ltd de Londre. Le contenu de ces trois publications est incorporé ici par référence. Les superalliages décrits comprennent du chrome et un ou plusieurs métaux choisis dans le groupe du platine et le métal choisi est habituellement le platine lui-même. Les superalliages comprennent principalement deux phases cristallines, notamment une matrice gamma et un précipité de phase gamma prime (c'est-à-dire précipité gamma prime). Le chrome et les métaux du groupe platine confèrent une résistance améliorée à la corrosion à l'alliage. Le chrome le fait en formant des oxydes de surface protecteurs mais le mécanisme par lequel les métaux du groupe platine communiquent une résistance améliorée à la corrosion n'est pas compris. Les métaux du groupe platine (en particulier le platine) semblent également stabiliser le précipité gamma prime présent dans l'alliage. Les superalliages durs contiennent plus de 50% en volume de précipité gamma prime lequel est largement responsable des propriétés mécaniques améliorées du superalliage aux hautes températures.

Bien que le brevet DE 2 530 245 envisage des

895174

- 2 -

superalliages contenant des quantités de chrome aussi élevées que 30% en poids, la présence de grandes quantités de chrome dans la matrice gamma favorise la formation 5 d'un précipité aciculaire connu sous le nom de σ (sigma) qui nuit aux propriétés mécaniques. Les tentatives pour améliorer la résistance à la corrosion des superalliages de nickel contenant du platine, de résistance plus élevée en augmentant leur teneur en chrome ont 10 résulté en des pertes inacceptables des propriétés mécaniques du fait de la précipitation sigma. Par conséquent, de tels alliages de nickel/général contiennent 23,5% au moins en poids de chrome et en pratique 8 à 12% est habituel.

15 Les problèmes créés par les grandes quantités de chrome dans un superalliage de nickel contenant des métaux du groupe platine sont gravés par trois aspects supplémentaires. Tout d'abord on a découvert que le chrome se répartit de préférence vers la matrice gamma à partir 20 du précipité gamma prime de sorte que toute augmentation de la teneur en chrome du superalliage globalement a un effet disproportionnellement nuisible sur la matrice gamma.

Deuxièmement, la répartition du chrome depuis le précipité gamma prime vers la matrice gamma laisse le 25 précipité plus pauvre en chrome et par conséquent moins résistant à la corrosion (bien que ceci soit également compensé par la présence des métaux du groupe platine).

Troisièmement, aux hautes températures (c'est-à-dire au-dessus de 800°C) une partie du précipité gamma prime (qui est plus pauvre en chrome) se redissout dans les régions de surface de l'alliage, le rendant ainsi plus pauvre en chrome (par comparaison aux régions internes de la matrice) et donc moins résistant à la corrosion. Ceci est particulièrement indésirable parce que ce sont les 35 régions des surfaces qui sont le plus exposées aux agents corrosifs présents dans le verre en fusion qui s'y diffusent.

En résumé, la présence du platine aggrave les

- 3 -

problèmes causés par les grandes quantités de chrome dans un superalliage de nickel parce que le platine augmente et stabilise les proportions de précipité 5 gamma prime dans l'alliage. Lorsqu'il décrit une machine à filer centrifuge à utiliser pour la fabrication de fibres de verre à des températures supérieures à 1000°C dans un milieu hautement corrosif, le brevet US 4 203 747 décrit que la machine à filer est réalisée 10 en un alliage qui ne contient pas un métal du groupe platine. Le contenu du brevet 4 203 747 est incorporé ici par référence.

Un but de la présente invention est de réaliser un alliage de nickel contenant une grande quantité 15 de chrome qui combine une bonne résistance à la corrosion par le verre avec de bonnes propriétés mécaniques aux hautes températures jusqu'à 1100°C et en particulier dans l'intervalle de 1000 à 1100°C et convient par conséquent pour être utilisé en contact avec du verre 20 en fusion. Un autre but est de réaliser un alliage de nickel qui convient particulièrement pour construire des machines à filer du type utilisé pour transformer le verre en fusion en fibres de verre.

En conséquence selon la présente invention 25 on réalise un alliage de nickel comprenant 23 à 37% (de préférence 26 à 33% en poids) de chrome où l'alliage comprend moins de 25% (et de préférence moins de 10%) en volume à température ambiante de précipité gamma prime et en outre comprend:

- 30 a) des traces jusqu'à 1,7% (de préférence 0,2 à 1,0%) en poids de carbone,
- b) 0,3 à 4% en poids de platine et/ou 0,3 à 8% en poids de ruthénium et
- c) des traces jusqu'à 1,5% (de préférence 0,3 à 1,5%) 35 en poids de titane et/ou des traces jusqu'à 1,5% (de préférence 0,1 à 1%) en poids d'aluminium et le complément de l'alliage (à l'exception d'impuretés)

- 4 -

✓ est du nickel tous les pourcents en poids sont basés sur le poids total de l'alliage. On a découvert que malgré la faible proportion de précipité gamma prime aux températures ambiantes, (qui peut même être inférieure à 5%), l'alliage a de bonnes propriétés mécaniques à, par exemple, 1080°C même lorsqu'il est en présence de verre en fusion. La raison de ceci n'est pas claire mais on suppose que la matrice gamma est durcie par une certaine interaction non encore expliquée impliquant le constituant de métal précieux platine ou ruthénium. De préférence le constituant de métal précieux comprend à la fois le platine et le ruthénium qui semblent avoir un effet synergique sur l'interaction. On préfère que le constituant de métal précieux consiste en 0,3 à 1,7% en poids de l'alliage de platine et 2 à 8% en poids de l'alliage de ruthénium. Le rapport de ruthénium à platine est de préférence entre 12:1 et 3:1 (en particulier entre 7:1 et 3:1) en poids.

La teneur en carbone de l'alliage favorise la désoxydation pendant la fusion et les opérations de moulage et en outre, elle conduit à un durcissement de la matrice gamma par la formation des carbures et donc certains des constituants de l'alliage peuvent exister sous forme de carbures.

Des améliorations importantes des propriétés mécaniques des alliages semblent résulter de la présence du titane et /ou de l'aluminium en quantités qui ne dépassent pas de beaucoup leurs solubilités dans l'alliage à 1080°C . Théoriquement leur solubilité ne doit pas être dépassée mais une certaine perte du titane ou de l'aluminium pendant la coulée à l'air libre de l'alliage ou la formation des carbures de titane peut rendre souhaitable de dépasser ces solubilités d'une quantité jusqu'à 10% (de préférence moins de 5%) de la solubilité. Le titane peut également aider à fixer les impuretés d'azote dans lequel cas le titane peut exister sous forme de

- 5 -

nitrures.

Il se peut que de petites proportions d'autres constituants existent sous forme de nitrule.

5 L'alliage peut être durci davantage par l'incorporation d'un ou plusieurs métaux réfractaires tels que le tungstène (de préférence 2 à 8%), le tantale (de préférence 2 à 6%), le niobium (de préférence des traces à 3%) ou le molybdène (des traces à 6%) qui créent un
10 durcissement de la solution solide et/ou des effets de durcissement sous forme de carbure. De préférence, la quantité totale de ces métaux réfractaires ne doit pas dépasser 8% en poids de l'alliage parce que de grandes quantités peuvent provoquer une corrosion rapide. Le
15 tantale et le tungstène sont préférés. Les propriétés mécaniques (par exemple le durcissement ou la ductilité) peuvent être améliorées par des traitements thermiques habituels.

De préférence, l'alliage doit contenir du
20 fer et éventuellement du cobalt qui également crée un durcissement de la solution solide de la matrice gamma. De préférence, l'alliage contient du fer en quantité de 0,05 à 15% (de préférence 0,1 à 5% en poids). On préfère moins le cobalt parce qu'il est plus facilement oxydé
25 par la fusion et la coulée mais si l'oxydation n'est pas un risque sérieux, il peut être utilisé en quantité, de préférence, depuis des traces jusqu'à 10% (en particulier jusqu'à 5%) en poids. L'alliage peut également contenir du vanadium en quantité de 0,05 à 2% (de préférence 0,1 à 1%) en poids lequel forme de carbure bénéfique.

De préférence un ou plusieurs éléments tels que le manganèse, magnésium, calcium, hafnium, yttrium, scandium, silicium et éléments de terres rares tels que le
35 cérium, lanthane, néodyme ou mischmétal peuvent être ajoutés à l'alliage pour contrebalancer la présence de l'oxygène et/ou du soufre et par conséquent un peu du

constituant métallique de l'alliage peut exister sous forme d'impuretés d'oxyde ou de soufre bien qu'un peu d'oxyde et du soufre volatils peuvent s'échapper

5 pendant la fusion et la coulée. Le magnésium et le calcium peuvent avoir d'autres effets bénéfiques en plus d'être désoxydants. Il peuvent, par exemple, réduire les effets nuisibles de certains composés interstitiels. Le silicium peut également aider à favoriser la formation de carbures MC, en particulier lorsque M est le tungstène, un ou plusieurs éléments choisis parmi le tantal, le niobium ou le molybdène. Des quantités préférées de chacun de ces constituants sont comme suit:

	Manganèse	traces à 2% (de préférence jusqu'à 1%)
15	silicium	traces à 1,0% (de préférence jusqu'à 0,7%)
	manganèse	
20	calcium	chacun, des traces jusqu'à 0,5 (de préférence jusqu'à 0,15%)
	hafnium	
	yttrium	et peuvent être présents en tant que
	scandium	tel ou partiellement sous forme d'oxyde.

25 Métaux de terres rares

Tous les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de l'alliage. Il apparaît également qu'il est bénéfique d'ajouter des oxydes de hafnium, yttrium, scandium, terres rares ou mischmétal pour obtenir un durcissement par dispersion et une résistance supplémentaire à la corrosion.

De préférence l'alliage peut également comporter du bore et/ou du zirconium qui peuvent améliorer la ductilité et réduire la sensibilité à l'effet d'entaille.

35 L'alliage de préférence contient des traces jusqu'à 0,3% (en particulier 0,001 à 0,05%) en poids de bore et des traces jusqu'à 0,6% (de préférence 0,1 à 0,4%) en poids

895174

5

- 7 -

de zirconium.

Les superalliages peuvent être testés pour leur résistance mécanique en présence de verre en fusion aux hautes températures par moulage sous vide de chaque alliage à son tour en une barre fendue comme il est montré dans les figures 1 et 2 des dessins, entassement de verre sodique dans la fente et ensuite essai des barres dans une machine de détermination de la résistance à la rupture.

Pour que l'invention puisse être mieux comprise, référence est faite aux figures suivantes où :

la figure 1 est une vue en plan d'une barre fendue maintenue par les attaches d'une machine de détermination de la résistance à la rupture et.

la figure 2 est une vue de côté de la barre et des attaches représentées dans la figure 1.

La figure 1 montre une mince barre 1 qui est réalisée en un superalliage qui est à tester. La barre 1 est formée d'une paire de fentes opposées 2 ayant chacune une extrémité aveugle 3 arrondie. Les fentes 2 définissent un col 9 dans la barre. La barre 1 comporte également des orifices 4.

Une machine de détermination de la résistance à la rupture (non représentée) comprend des attaches 5a et 5b supérieure et inférieure réalisées en un métal qui garde sa forme à 1100°C. Ainsi qu'il est montré dans la figure 2, les attaches 5a et 5b chacune contiennent une rainure 6 et une ouverture 7 dont l'axe traverse la rainure 6. Pendant l'essai, la barre 1 est maintenue par les attaches 5a et 5b dans les rainures 6 au moyen de chevilles 8 qui sont insérées dans les ouvertures 4 et 7.

Les dimensions de la barre 1 sont comme suivs:

Longueur	4,32 cm
Largeur	1,44 cm
Epaisseur	0,3 cm
Profondeur de la fente 2	0,53 cm

895 174

- 8 -

Largeur de la fente 2 0,19 cm .

L'invention est illustrée par les exemples suivants dont les exemples A à C ont un but comparatif.

5 Exemples 1 à 6

et exemples comparatifs A à G

Divers superalliages de nickel contenant une grande quantité de chrome et autres constituants comme il est indiqué dans le tableau A ont été réalisés en ajoutant et mélangeant ensemble les constituants au cours d'une opération habituelle de fusion et de coulée sous vide. Les alliages moulés ont ensuite été utilisés comme suit:

Chaque alliage moulé à son tour a été refondu à l'air libre et soumis à un moulage selon le procédé à la cire perdue pour obtenir une barre mince fendue comme il est montré dans les dessins. Du verre sodique en poudre a été entassé dans les fentes pour obtenir un environnement hautement corrosif. On a maintenu la barre dans les attaches 5a et 5b de la machine de détermination de la résistance à la rupture comme il est montré dans les dessins et les attaches ont été soumises à une charge pour exercer une contrainte de 27,58 MPa sur le col 9. Le système est chauffé à l'air jusqu'à 1080° C et le verre en poudre est fondu. Le temps nécessaire pour rompre le col pour deux ou davantage d'échantillons de chacun des alliages testés a été noté et le temps moyen pour chaque paire d'échantillons est montré dans les tableaux A et B.

Les exemples comparatifs A , B et C indiquent que l'absence de constituants de métal précieux résulte en une rupture mécanique après moins de 40 heures. La présence d'un constituant de métal précieux consistant en 6% de platine dans l'exemple D augmente la durée de vie jusqu'à juste au-dessus de 40 heures. Une légère amélioration supplémentaire est obtenue par l'exemple G où le constituant de métal précieux contient à la fois du platine et du ruthénium indiquant un synergisme pro-

895174

- 9 -

bable entre les deux . Une amélioration substantielle est obtenue par l'addition de petites quantités de titane et d'aluminium comme il est montré dans les exemples 1 à 6.

5 Les alliages des exemples 1 à 6 sont capables d'un moulage sous vide aisément et devraient être capable d'un moulage commercial à l'air libre. Ils sont potentiellement usinables par laminage, forgeage ou extrusion.

En conséquence la présente invention fournit
10 également une installation pour manipuler du verre en fusion , en particulier un composant pour une machine à filer centrifuge lorsqu'elle est réalisée en superalliage selon l'invention.

Habituellement l'expression "trace" désigne
15 pas moins de 0,001% en poids de l'alliage.

Exemple comparatif H

Dans le but d'illustrer l'action corrosive du verre en fusion sur des alliages de nickel contenant du chrome et du platine, l'alliage H spécifié dans le tableau
20 A a été testé à la fois en présence et en l'absence de verre sodique par le procédé employé dans les exemples 1 à 6 à l'exception que les tests ont été mis en oeuvre à 1020°C et 55,16 MPa. La présence de verre dans la fente réduit la durée moyenne jusqu'à la rupture depuis 243
25 heures à 79 heures.

895 174

- 10 -

TABLEAU A

Exemple	A	B	C	D	E	F	G	H
Constituant								
Ni		B	B	B	B	B	B	B
Cr	27	29	38,6	30	29	30	27	9,5
Ru	-	-	"	-	4	6	5,3	-
Pt	-	-	-	6	-	-	1,1	6,7
C	0,45	0,74	0,15	0,5	0,74	0,5	0,5	0,8
Ti	-	-	-	-	-	-	-	1,7
Al	-	-	-	-	-	-	-	4,55
W	5,5	7,1	2,35	3,5	6	3,5	3,5	3
Fe	13	8,5	2,85	0,7	7,5	0,4	0,5	-
Mn	1	0,85	1,04	0,3	0,85	0,3	0,3	-
Si	-	0,9	1,3	-	0,8	-	0,64	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	0,3
Ta	-	-	-	4	-	4	-	1,5
Co	-	0,1	37	-	0,1	-	-	14,5
Mo	-	-	6	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	0,14
Zr	-	-	-	0,25	-	0,25	-	0,5
Temps moyen jusqu'à rupture Heures	*20	39,4	31,6	44,6	46,3	69,6	100,8	79

B = complément

* Approximatif

89E 174

- 11 -

TABLEAU B

Exemple Constituant	1	2	3	4	5	6
Ni	B	B	B	B	B	B
Cr	30	30	29,7	30	27	25
Ru	5	5	5	5,1	3	5
Pt	1	1	1	1	1	1
C	0,25	0,5	0,25	0,25	0,5	0,5
Ti	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Al	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
W	3,5	3,5	5,5	3,5	3,5	3,5
Fe	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Mn	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Y	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ta	4	4	2	4	4	4
B	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Zr	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Temps moyen jusqu'à rupture Heures	420	475	480	930	1010	*1240

B = complément * . Résultat unique

Dans les tableaux A et B la quantité du constituant de l'alliage est spécifiée en pourcents en poids du poids total de l'alliage.

Revendications :

1. Alliage de nickel caractérisé en ce qu'il consiste en 23 à 37% en poids de chrome où l'alliage comprend moins de 25% en volume à température ambiante de précipité gamma prime et comprend en outre :
 - a) des traces à 1,7% en poids de carbone,
 - b) 0,3 à 4% en poids de platine et/ou 0,3 à 8% en poids de ruthénium et
- 10 c) des traces à 1,5% en poids de titane et/ou des traces à 1,5% en poids d'aluminium et le complément (à l'exception d'impuretés) est du nickel et les pourcentages sont exprimés en poids en fonction du poids total de l'alliage.
2. Alliage de nickel selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage comprend 0,3 à 1,7% en poids de l'alliage du platine et 2 à 8% en poids de l'alliage de ruthénium.
3. Alliage de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'alliage contient de 0,3 à 1,5% en poids de titane et /ou de 0,1 à 1% en poids d'aluminium.
4. Alliage de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'alliage contient à la fois du titane et de l'aluminium.
- 25 5. Alliage de nickel selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alliage contient au moins 40% en poids de nickel et en ce qu'il comprend en plus l'un quelconque des constituants suivants dans les quantités indiquées : tungstène 2 à 8%, tantale 30 2 à 6%, molybdène traces à 6%, niobium traces à 3%, fer 0,05 à 15% , vanadium 0,05 à 2%, cobalt traces à 0,10%, manganèse traces à 2%, silicium traces à 1,0%, magnésium traces à 0,5%, calcium traces à 0,5%, hafnium et/ou oxyde traces à 0,5%, yttrium et/ou oxyde traces à 0,5%, scandium et/ou oxyde traces 35 à 0,5%, terres rares ou mélanges de terres rares et/ou oxyde traces à 0,5% , bore traces à 0,3%, zirconium traces à 0,6%, tous les pourcentages étant exprimés en poids en fonction du

305 174

- 13 -

poids total de l'alliage .

6. Alliage selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend les constituants suivants dans les 5 quantités indiquées : tungstène 2 à 5%, fer 0,5 à 2%, manganèse traces à 0,6%, yttrium et/ou oxyde traces à 0,15%, tantale 2 à 6%, bore 0,001 à 0,3%, zirconium 0,1 à 0,4%, tous les pourcentages sont exprimés en poids en fonction du poids total de l'alliage modifié.
- 10 7. Alliage selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend en plus des traces à 1% en poids de silicium.
8. Utilisation de l'alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication d'un composant 15 de machine à filer centrifuge du type utilisé pour la fabrication de fibres de verre.

Approuvé 6 mots ajoutés.

✓

Bruxelles, le 29 novembre 1982.

P. Pon. Société dite :
JOHNSON MATTHEY PUBLIC
LIMITED COMPANY.



090174

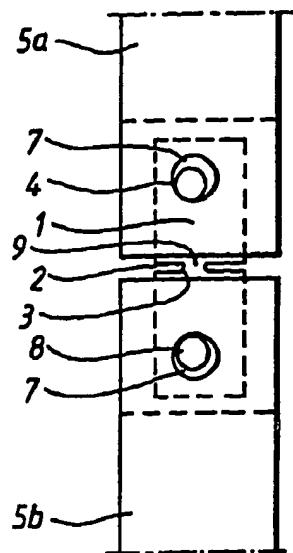


FIG.1.

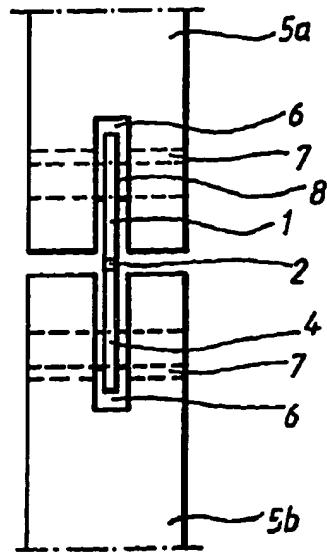


FIG.2.

Bruxelles, le 29 novembre 1982.
P. Pon. Société dite :
JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY.